

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-261391

(43)Date of publication of application : 13.09.2002

(51)Int.Cl.

H01S 5/227

H01L 21/324

H01L 33/00

(21)Application number : 2001-054095

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 28.02.2001

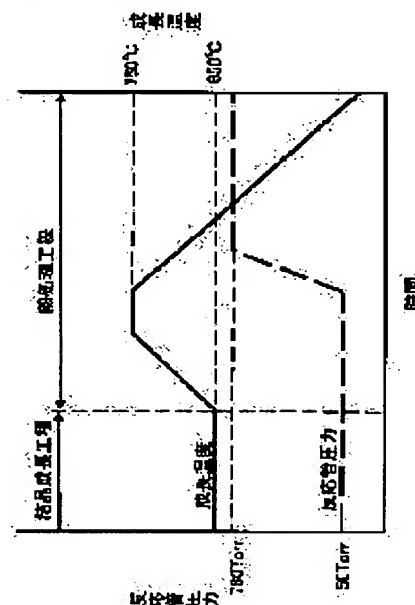
(72)Inventor : KAWASUMI TAKAYUKI

(54) METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING DIODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide heat treatment conditions for manufacturing a reliable semiconductor light-emitting device.

SOLUTION: The manufacturing method of the semiconductor light-emitting device includes a preceding crystal growth process for forming an active layer at a specific temperature, a succeeding crystal growth process for performing crystal growth after the preceding crystal growth process, and a heat treatment process for carrying out heat treatment at temperature being higher than the specific temperature for forming the active layer by an apparatus used in the succeeding crystal growth flowing at least one process in the succeeding crystal growth process, thus reducing crystal defect density since the heat treatment is carried out at the temperature being higher than the temperature for forming the active layer, eliminating the need for new facilities since the heat treatment process is performed following the succeeding crystal growth, and recovering crystallizability by inhibiting deterioration in interface steepness and thermal diffusion in impurities in the active layer since time required for rise and fall in temperature is shortened.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-261391

(P2002-261391A)

(43) 公開日 平成14年9月13日 (2002.9.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 S 5/227		H 0 1 S 5/227	5 F 0 4 1
H 0 1 L 21/324		H 0 1 L 21/324	C 5 F 0 7 3
33/00		33/00	A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-54095 (P2001-54095)

(22) 出願日 平成13年2月28日 (2001.2.28)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 河角 孝行

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100092152

弁理士 服部 毅巖

Fターム(参考) 5F041 AA40 CA34 CA37 CA65 CA73

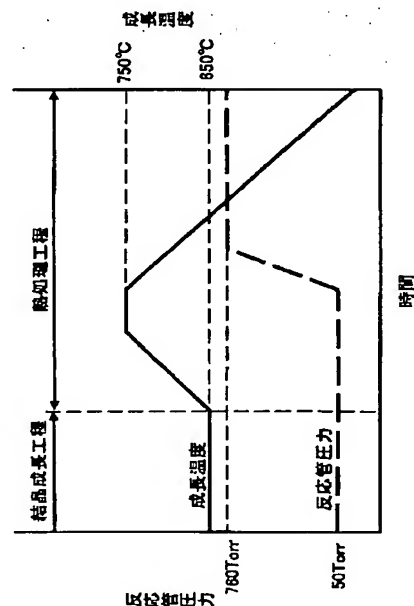
5F073 CA14 DA05 DA16

(54) 【発明の名称】 半導体発光素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 信頼性の高い半導体発光素子を製造する熱処理条件を提供する。

【解決手段】 半導体発光素子の製造方法において、所定の温度で活性層を形成する、先の結晶成長工程と、先の結晶成長工程の後に結晶成長を行う、後の結晶成長工程と、後の結晶成長工程のうち少なくともひとつの工程に続いて、後の結晶成長工程にて用いた装置で、活性層を形成する所定の温度より高い温度で熱処理を施す熱処理工程とを有する構成にした。これにより、活性層を形成する温度より高温で熱処理を施すので結晶欠陥密度を下げることができる。また、後の結晶成長工程に続けて熱処理工程を行うので、新設備が不要であり、さらに、昇温、降温にかかる時間を短縮できるので、活性層の界面急峻性の低下や不純物の熱拡散を抑えて結晶性を回復することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶成長工程を有する半導体発光素子の製造方法において、

所定の温度で活性層を含む層を形成する、先の結晶成長工程と、

前記先の結晶成長工程の後に結晶成長を行う、後の結晶成長工程と、

前記後の結晶成長工程のうち少なくともひとつの工程に続いて、前記後の結晶成長工程にて用いた装置で、前記所定の温度より高温で熱処理を施す熱処理工程と、

を有することを特徴とする半導体発光素子の製造方法。

【請求項2】 前記熱処理工程は、前記後の結晶成長工程のうち少なくともひとつの工程に続いて、前記所定の温度から昇温して熱処理を実施することを特徴とする請求項1記載の半導体発光素子の製造方法。

【請求項3】 前記熱処理工程の反応管圧力は、降温時の圧力が昇温時の圧力より高いことを特徴とする請求項1記載の半導体発光素子の製造方法。

【請求項4】 前記熱処理工程のキャリアガス流量は、降温時の流量が昇温時の流量より多いことを特徴とする請求項1記載の半導体発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体発光素子の製造方法に関し、特に結晶成長後に熱処理を施して結晶性を改善する半導体発光素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、半導体発光素子は、CD、DVDをはじめ、ポインタ、バーコードなど広い用途で使われている。

【0003】半導体発光素子の製造は、複数回の結晶成長工程を有しており、結晶成長を実施した後、リッジを形成し、その後、屈折率の異なる材料で埋め込み層を形成して再び結晶成長を行い、埋め込みリッジ構造を形成する方法が広く用いられている。

【0004】結晶成長工程では、先の結晶成長で形成した活性層の界面急峻性の低下や不純物の熱拡散を抑えるため、後の結晶成長工程での成長温度を、先の結晶成長工程での成長温度よりも低くする方法が一般的である。したがって、後の結晶成長工程では、結晶成長に最適な温度よりも低くせざるを得ない。このため結晶欠陥密度が高く、これが素子の信頼性低下の一因となっている。

【0005】この結晶欠陥密度を下げるため、後の結晶成長工程後、熱処理により結晶性を回復する方法が用いられる。しかし、熱処理温度を、活性層を形成した、先の結晶成長工程での成長温度より高くすると、活性層の界面急峻性の低下や不純物の熱拡散に起因する光学特性を変化させてしまう可能性がある。そのため、熱処理は、活性層を形成した、先の結晶成長工程での成長温度よりも低い温度で行い、処理時間も極力短くする必要が

あるが、後の結晶成長工程で成長させる膜に対して十分に結晶性を回復できない場合がある。

【0006】特許公報第2937156号では、RTA (Rapid Thermal Anneal) 法により、結晶成長が行われた基板に対し、その活性層を形成した温度よりも高い温度で、短時間の熱処理を実施し、界面が急峻で、欠陥がなく、結晶性の良好な活性層が得られており、界面急峻性を維持する方法として、また、不純物の熱拡散を最小限に抑えて結晶性を回復する方法として有用である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の熱処理の場合には、後の結晶成長工程を終えた基板を一端装置外へ取り出した後、結晶成長装置とは別の熱処理装置へと搬入し、熱処理を実施しなければならない。結晶成長温度は数百℃なので、この入れ替え作業は、結晶成長温度では取り出すことができず、温度を下げてから行わなければならない。さらに、結晶成長工程では圧力を数十 Torr と低く制御しているため、放熱効率が悪く、結晶成長終了後に降温する際、取り出し可能な温度まで下がりにくい。一端温度を下げた後、熱処理で再度所定の温度まで昇温した場合、降温、昇温の間も熱にさらされ、実質的な熱処理時間が増えるとともに、この加熱の影響により特性が変化してしまう可能性がある。

【0008】また、熱処理では、結晶層を構成するリン(P)、ヒ素(As)などのV族元素の熱処理での脱離を抑えるために、アルシン(AsH₃)やホスフィン(PH₃)などのV族元素を含む原料を供給する必要がある。しかし、これらは有毒物質であり、未反応ガスを回収・除害する大掛かりな設備が必要になる。

【0009】このように、従来の熱処理では、昇温、降温に要する時間が長く、時間がかかるとともに、降温、昇温を繰り返すことで半導体素子の特性が変化する可能性があるという問題点があった。さらに、結晶成長装置の他に、熱処理装置や有毒物質回収装置などを新たに設置する場合には、コストが高くなるという問題点があった。

【0010】本発明はこのような点に鑑みてなされたものであり、結晶成長装置内で最適な熱処理条件にて熱処理を実施する半導体発光素子の製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、結晶成長工程を有する半導体発光素子の製造方法において、所定の温度で活性層を含む層を形成する、先の結晶成長工程と、先の結晶成長工程の後に結晶成長を行う、後の結晶成長工程と、後の結晶成長工程のうち少なくともひとつの工程に続いて、後の結晶成長工程にて用いた装置で、所定の温度より高温で熱処理を施す熱処理工程とを有することを特徴とする半導体発光素子の製造方法が提供される。

【0012】上記構成によれば、熱処理工程が活性層を成長する所定の温度よりも高温で行われるので、後の結晶成長工程での成長温度が結晶成長に最適な温度よりも低い場合でも、熱処理により結晶欠陥密度を下げることができる。

【0013】また、熱処理工程が、後の結晶成長工程に引き続いて、後の結晶成長に用いた装置と同一装置内で行われるので、新たな熱処理設備が不要であり、低コストで熱処理工程を実施することができる。

【0014】さらに、熱処理工程を、後の結晶成長工程に引き続いて、同一装置内で行うことにより、後の結晶成長工程終了後に、熱処理装置に入れ替える作業が不要になる。これにより、後の結晶成長工程の降温過程が不要で、熱処理工程での昇温過程が短縮されるため、結晶成長された基板が高温にさらされる時間が短くなり、かつ結晶性回復に必要な熱処理温度まですばやく到達して保持できる。その結果、活性層形成時の温度より高温であっても、活性層の界面急峻性の低下や不純物の熱拡散を抑えることができる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。本実施の形態では、所定の温度で活性層を形成する、先の結晶成長工程である第1の結晶成長工程と、先の結晶成長工程の後に行われる、後の結晶成長工程である第2の結晶成長工程との2回の結晶成長工程と、熱処理工程とによる半導体素子の製造方法について説明する。

【0016】図1は本発明の半導体発光素子の製造方法における熱処理工程制御の概略図である。ただし、図1には、第2の結晶成長工程の終了から熱処理工程の終了までの制御例のみ示している。

【0017】第1の結晶成長工程では成長温度700℃、反応管圧力50 Torrにて、活性層を含む層が形成される。第1の結晶成長工程後は、エッチングによりリッジが形成される。次いで、第1の結晶成長工程で使用了装置と同一装置で、第1の結晶成長工程での成長温度700℃よりも低い成長温度650℃、反応管圧力50 Torrにてリッジ部の埋め込みを行う第2の結晶成長工程に進む。

【0018】第2の結晶成長工程終了後、熱処理工程へと移行する。熱処理は、第2の結晶成長工程での装置をそのまま使用し、第2の結晶成長工程終了後、引き続き熱処理温度750℃までの昇温を開始する。熱処理温度750℃で所定時間保持し、熱処理が終了すると加熱を停止するとともに、反応管圧力を上げ、冷却を開始する。

【0019】上記の制御例において、第2の結晶成長工程終了後に続けて温度を上げて熱処理を行うことにより、第2の結晶成長工程終了後に冷却して取り出し、熱処理装置に入れ替えた後、熱処理温度750℃まで昇温

するという工程が不要になり、降温、昇温にかかる時間を短縮できる。

【0020】また、熱処理工程において、第2の結晶成長終了後に行う昇温の昇温時間は短いほど良い。これは、結晶成長された基板が高温にさらされる時間が短くてすみ、かつ結晶性回復に必要な熱処理温度まですばやく到達して保持できることにより、活性層形成時の温度より高温であっても、活性層の界面急峻性の低下や不純物の熱拡散を抑えることができるようになる。

【0021】さらに、熱処理終了後の冷却過程では、加熱を停止するとともに、キャリアガスの流量を増し、反応管圧力を上げることで、反応管内の放熱効果を高めることができる。これにより、降温速度が増し、高温にさらされる時間が短くなるので、活性層の界面急峻性の低下や不純物の熱拡散を抑えることができるとともに、熱処理工程の後工程への移行をすばやく行えるようになる。

【0022】次に、半導体発光素子の製造装置について説明する。半導体発光素子の各層は、有機金属気相成長法(MOCVD)法により、V族元素を含む化合物としてアルシン(AsH_3)、ホスフィン(PH_3)、III族元素を含む有機金属化合物としてトリメチルガリウム($(CH_3)_3Ga$)、トリメチルアルミニウム($(CH_3)_3Al$)、トリメチルインジウム($(CH_3)_3In$)を原料に用いて形成される。また、n型不純物にはセレン(Se)、p型不純物には亜鉛(Zn)を用い、 Se 、 Zn の原料はそれぞれセレン化水素(H_2Se)、ジメチル亜鉛($(CH_3)_2Zn$)を用いる。キャリアガスには水素を用いる。

【0023】図2は半導体発光素子のMOCVD装置の概略図である。MOCVD装置は、アルシン供給源1と、ホスフィン供給源2と、トリメチルガリウム供給源3と、トリメチルアルミニウム供給源4と、トリメチルインジウム供給源5と、セレン化水素供給源6と、ジメチル亜鉛供給源7と、反応管8と、反応管8を加熱する赤外線ランプ9、圧力調整弁10と、減圧ポンプ11と、未反応ガスを回収・除害する除害装置12とを有している。

【0024】以上の構成のMOCVD装置において、アルシン供給源1、ホスフィン供給源2、セレン化水素供給源6から供給するガスは、マスフローコントローラー(MFC)で流量調節し、反応管8へ供給され、結晶成長に用いられる。キャリアガスの水素は、水素純化装置13にて純化し、マスフローコントローラー(MFC)で流量調節した後、トリメチルガリウム供給源3、トリメチルアルミニウム供給源4、トリメチルインジウム供給源5、ジメチル亜鉛供給源7の各供給源に送り、各原料中に流入され、各原料と水素の混合ガスとして反応管8へ供給され、結晶成長に用いられる。

【0025】また、反応管8には、結晶成長および熱処

理を行う基板14と、基板14を反応管8内に所定の角度に固定するサセプタ15が配置されている。結晶成長の間、反応管8は赤外線ランプ9で所定の成長温度で加熱される。反応管8内の圧力は、減圧ポンプ11および圧力調整弁10で調節される。反応管8を通過した有毒性ガスを含む未反応ガスは、除害装置12にて回収・除害される。

【0026】第2の結晶成長工程終了後は、熱処理工程で用いない原料供給源の水素ラインを閉じる。熱処理工程では、赤外線ランプ9で加熱し、所定の熱処理温度まで昇温して所定時間保持する。熱処理が終了すると赤外線ランプ9による加熱を停止し、マスフローコントローラ（MFC）16で流量を増すとともに、圧力調整弁10を調節し、反応管圧力を上げて冷却する。

【0027】結晶成長工程および熱処理工程を、上記の制御および製造装置により実施し、半導体発光素子を製造する。以下、本発明の実施の形態を赤色レーザの製造に適用した場合を例にして具体的に説明する。

【0028】図3から図6は赤色レーザの各製造工程における断面図を示している。図3は第1の結晶成長工程における半導体発光素子の断面図である。半導体発光素子20は、n型のGaAs基板21上に、厚さ30nm程度のSeドープGaInPからなるバッファ層22と、厚さ1.5μm程度のSeドープ（Al_{0.5}Ga_{0.5}）_{0.5}In_{0.5}Pからなるn型クラッド層23と、厚さ10nm程度の（Al_{0.5}Ga_{0.5}）_{0.5}In_{0.5}Pからなる第1光ガイド層24と、厚さ8nm程度のGaInPからなる量子井戸層と厚さ8nm程度の（Al_{0.5}Ga_{0.5}）_{0.5}In_{0.5}Pからなるバリア層とを含む活性層25と、厚さ10nm程度の（Al_{0.5}Ga_{0.5}）_{0.5}In_{0.5}Pからなる第2光ガイド層26と、厚さ400nm程度のZnドープ（Al_{0.5}Ga_{0.5}）_{0.5}In_{0.5}Pからなる第1p型クラッド層27と、厚さ15nm程度のZnドープGaInPからなるエッチングストップ層28と、厚さ800nm程度のZnドープ（Al_{0.5}Ga_{0.5}）_{0.5}In_{0.5}Pからなる第2p型クラッド層29と、厚さ30nm程度のZnドープGaInPからなる第1半導体層30と、厚さ300nm程度のZnドープGaAsからなるコンタクト層31とが順次形成された構造を有している。

【0029】上記構成の半導体発光素子の各層は、有機金属気相成長法（MOCVD）法により、アルシン、ホスフィン、トリメチルガリウム、トリメチルアルミニウム、トリメチルインジウムを原料に用いて形成される。また、n型不純物にはSe、p型不純物にはZnを用い、原料はそれぞれセレン化水素、ジメチル亜鉛を用いる。

【0030】第1の結晶成長工程における反応管圧力は50 Torr、キャリアガスは水素ガスを用い、全ガス流量は50 s l m（standard litter/minute）とする。

第1の結晶成長工程での反応管の温度は700℃とする。

【0031】図4はリッジストライプを形成した半導体発光素子の断面図である。図3に示す構成の半導体発光素子の最上表面層にストライプマスク36を作製した後、エッチングによりリッジ部32を形成する図5は第2の結晶成長工程における半導体発光素子の断面図である。

【0032】第1の結晶成長工程で使用した装置を用い、エッチングにより形成したリッジストライプのリッジ部32の埋め込みを行う。この第2の結晶成長工程での反応管圧力は50 Torrとする。反応管の温度は650℃とし、第1の結晶成長工程の温度700℃よりも低くする。この条件で、厚み1μm程度のSeドープGaAsからなる埋め込み層33の成長を行う。

【0033】成長開始までの昇温時はホスフィンを供給し、リッジ部32の形成によって表面に露出しているGaInP層のリンの脱離を防止する。次いで、成長開始直前にホスフィンからアルシンに切り替えGaAsからなる埋め込み層33の成長を行う。

【0034】第2の結晶成長が終了したら、図1の制御例に示すように、続けて熱処理工程に移る。反応管圧力は50 Torrとし、第1の結晶成長工程での温度よりも高い750℃の温度で熱処理を行う。このとき、V族元素の再蒸発を防ぐため、V族原料を供給しながら熱処理を行う。

【0035】所定時間の熱処理が終了すると、キャリアガスの流量を50 s l mから100 s l mに増し、かつ、反応管内の圧力を圧力調整弁10で50 Torrから760 Torrに上げ、冷却する。

【0036】冷却後、図4に示したストライプマスク36を除去し、電極形成工程に進む。図6は電極が形成された半導体発光素子の断面図である。熱処理工程後、厚さ50nm程度のTi、厚さ100nm程度のPt、厚さ200nm程度のAuを順次蒸着し、Ti/Pt/Auからなるp型電極34を形成する。次いで、厚さ160nm程度のAu-Ge、厚さ50nm程度のNi、厚さ100nm程度のAuを順次蒸着し、Au-Ge/Ni/Auからなるn型電極35を形成する。

【0037】最後に、へき開によりウェハから切り出して、赤色レーザの半導体発光素子を形成する。上記のように、熱処理工程では、第2の結晶成長工程終了後に第1の結晶成長工程での成長温度よりも高温で熱処理を行うので結晶欠陥密度を下げることができる。

【0038】また、第2の結晶成長工程終了後に続けて温度を上げて熱処理を行うことにより、第2の結晶成長工程終了後に冷却して取り出し、熱処理装置に入れ替えた後、熱処理温度まで昇温するという工程が不要になり、昇温にかかる時間が短くなる。さらに、熱処理工程での冷却過程では、キャリアガスの流量を増し、反応管

圧力を上げること、反応管内の放熱効果を高め、降温時間を短縮できる。

【0039】また、昇温、降温時間を短縮することで、高温にさらされる時間が短くなり、その結果、熱処理温度を上げ、熱処理時間を短くすることにより、活性層の急峻性の低下や不純物の熱拡散を抑えることができる。

【0040】以上の説明では、第1の結晶成長工程と第2の結晶成長工程との2回の結晶成長工程と、熱処理工程とによる半導体素子の製造方法の例について示したが、本発明は、2回以上の結晶成長工程を有する半導体素子の製造方法に適用することが可能である。この場合、活性層を形成する先の結晶成長工程の後で2回目以降の結晶成長を行う、後の結晶成長工程のうち少なくともひとつの工程に続いて、後の結晶成長工程で用いた装置で、先の結晶成長工程で活性層を形成させた温度より高い温度で熱処理を実施すればよい。熱処理工程後は、次の結晶成長工程など、製品の構造に応じて次の工程に進められる。

【0041】また、上記の説明では半導体発光素子を例に説明したが、本発明は半導体発光素子以外の半導体素子の製造にも適用可能である。

【0042】

【発明の効果】以上説明したように本発明では、半導体発光素子の製造方法において、所定の温度で活性層を形成する、先の結晶成長工程と、先の結晶成長工程の後に結晶成長を行う、後の結晶成長工程と、後の結晶成長工程のうち少なくともひとつの工程に続いて、後の結晶成長工程にて用いた装置で、所定の温度より高い温度で熱処理を施す熱処理工程とを有する構成にした。これにより、熱処理工程が活性層の成長温度よりも高温で行われるので、後の結晶成長工程での成長温度が、結晶成長に最適な温度よりも低い場合でも、結晶欠陥密度を下げることができ、信頼性の高い半導体発光素子を製造することができる。

【0043】また、熱処理工程が、後の結晶成長工程に引き続いて、後の結晶成長工程で用いた装置と同一装置内で行われるので、新たな熱処理設備が不要であり、低コストで熱処理工程を実施することができる。

【0044】さらに、熱処理工程を、後の結晶成長工程に引き続いて、同一装置内で行うことにより、後の結晶成長工程後の降温過程が不要で、熱処理工程での昇温過程が短縮されるため、作業時間を短縮できる。昇温、降温時間を短縮することで、高温にさらされる時間が短くなり、その結果、熱処理温度を上げ、熱処理時間を短くすることにより、活性層の急峻性の低下や不純物の熱拡散を抑えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の半導体発光素子の製造方法における熱処理工程制御の概略図である。

【図2】半導体発光素子のMOCVD装置の概略図である。

【図3】第1の結晶成長工程における半導体発光素子の断面図である。

【図4】リッジストライプを形成した半導体発光素子の断面図である。

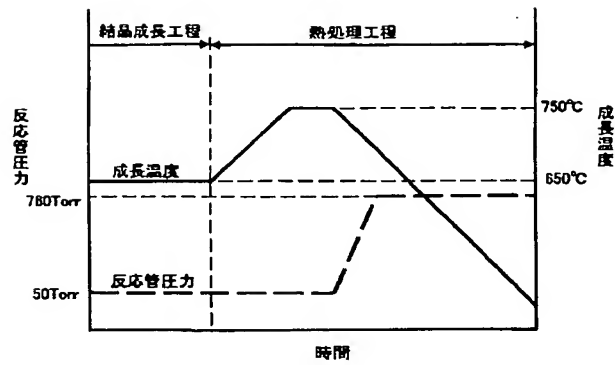
【図5】第2の結晶成長工程における半導体発光素子の断面図である。

【図6】電極を形成された半導体発光素子の断面図である。

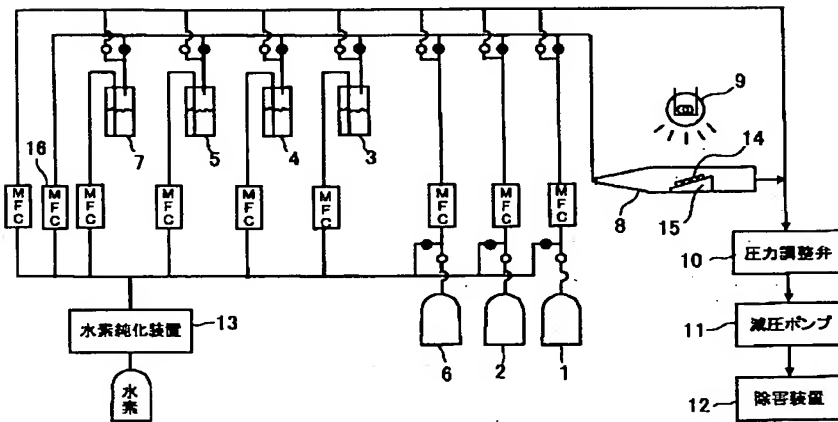
【符号の説明】

1……アルシン供給源、2……ホスフィン供給源、3……トリメチルガリウム供給源、4……トリメチルアルミニウム供給源、5……トリメチルインジウム供給源、6……セレン化水素供給源、7……ジメチル亜鉛供給源、8……反応管、9……赤外線ランプ、10……圧力調整弁、11……減圧ポンプ、12……除害装置、13……水素純化装置、14……基板、15……サセプタ、16……マスフローコントローラー、20……半導体発光素子、21……GaAs基板、22……バッファ層、23……n型クラッド層、24……第1光ガイド層、25……活性層、26……第2光ガイド層、27……第1p型クラッド層、28……エッチングストップ層、29……第2p型クラッド層、30……第1半導体層、31……コンタクト層、32……リッジ部、33……埋め込み層、34……p型電極、35……n型電極、36……ストライプマスク。

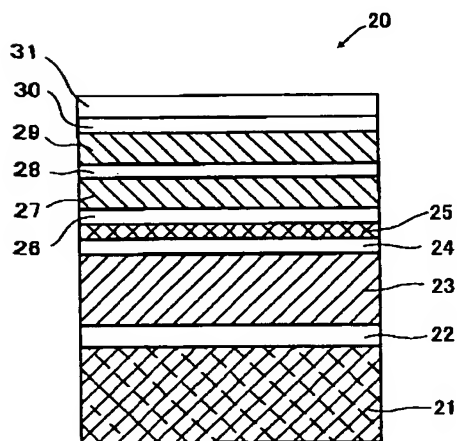
【図1】



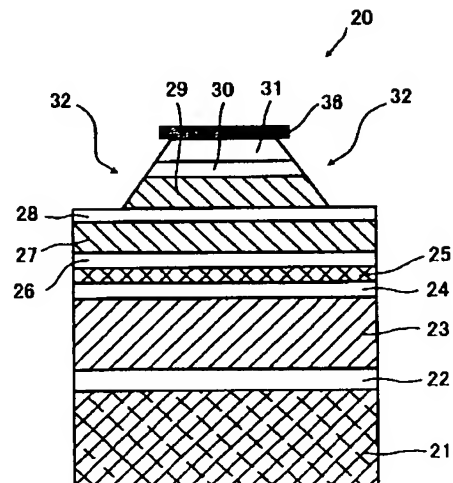
【図2】



【図3】



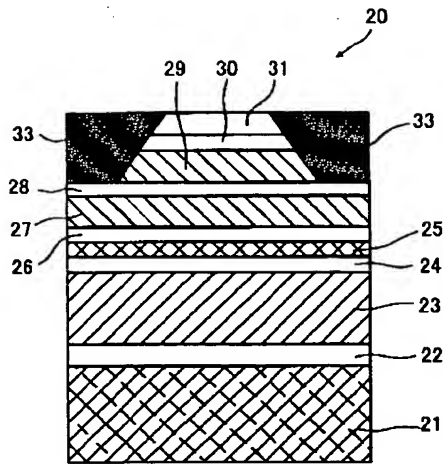
【図4】



(7)

特開2002-261391

【図5】



【図6】

